



(19)

(11) Publication number:

6

Generated Document.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(21) Application number: **60257986**(51) Intl. Cl.: **G03G 5/06**(22) Application date: **18.11.85**

(30) Priority:	(71) Applicant: FUJI PHOTO FILM CO
(43) Date of application publication: 28.05.87	(72) Inventor: HORIE SEIJI MAKINO NAONORI WATARAI OSAMU SATO HIDEO
(84) Designated contracting states:	(74) Representative:

(54)

**ELECTROPHOTOGRAPHIC
SENSITIVE BODY**

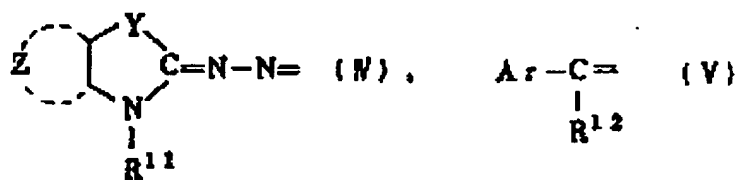
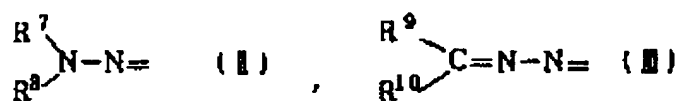
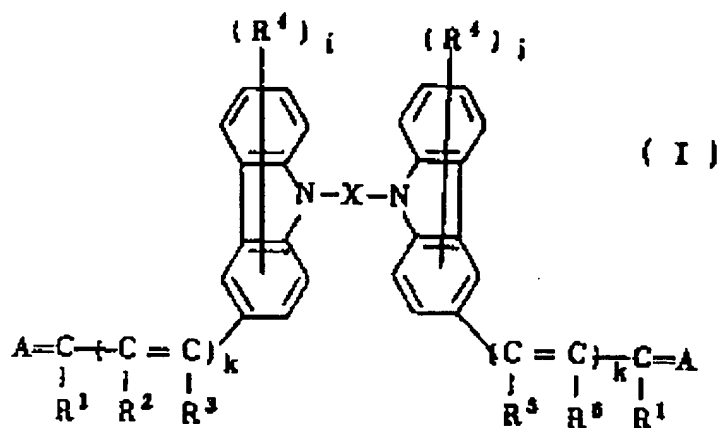
(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain an electrophotographic sensitive body containing an electrostatic charge transfer material good in transmittance of light for generating charge, and having high sensitivity, low residual potential, and stability against oxidation, light and heat by forming on a conductive substrate a photosensitive layer containing at least one of specified bishydrazone compounds and bisstilbene compounds.

CONSTITUTION: The photosensitive layer formed on the conductive substrate contains at least one of specified bishydrazone compounds and bisstilbene compounds represented by general formula I in which A is an atomic group represented by general formula

IIWV; each of R1WR3 and R5WR11 is alkyl, aralkyl, or aryl; R4 is H, halogen (Hl), alkyl, alkoxy, aryl, or aryloxy; R12 is H, Hl, nitro, cyano, alkyl, aralkyl, or aryl; Y is O, S, Se, imino, or methylene; Z is an atomic group necessary to form a benzene or naphthalene ring; Ar is an aromatic or heterocyclic group; i=1 W7; k=0 or 1; and X is a specified cyclic atomic group.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio



⑨ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭62-116943

⑮ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)5月28日

G 03 G 5/06

7381-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全17頁)

⑭ 発明の名称 電子写真感光体

⑯ 特 願 昭60-257986

⑰ 出 願 昭60(1985)11月18日

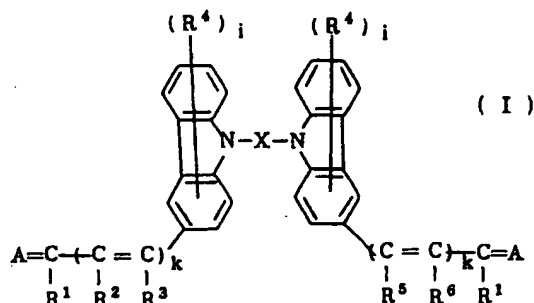
⑱ 発 明 者	堀 江	誠 治	南足柄市中沼210番地	富士写真フイルム株式会社内
⑱ 発 明 者	牧 野	直 憲	南足柄市中沼210番地	富士写真フイルム株式会社内
⑱ 発 明 者	渡 会	脩	南足柄市中沼210番地	富士写真フイルム株式会社内
⑱ 発 明 者	佐 藤	英 夫	南足柄市中沼210番地	富士写真フイルム株式会社内
⑰ 出 願 人	富士写真フイルム株式	南足柄市中沼210番地		
	会社			

明 細 書

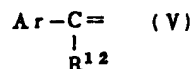
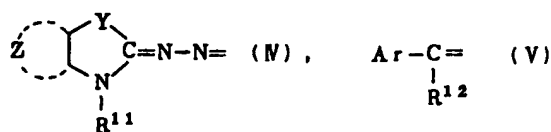
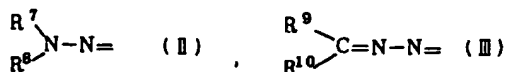
1. 発明の名称 電子写真感光体

2. 特許請求の範囲

導電性支持体上に、下記一般式 (I) で表わされるビスヒドラゾン化合物またはビススチルベン化合物のうち少なくとも一種を含有する感光層を設けたことを特徴とする電子写真感光体。



式中、Aは、下記一般式 (II) ~ (V) で表わされる原子団である。



(但し、一般式 (II) ~ (V) において、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} および R^{11} は、アルキル基、アラルキル基、アリール基または、これらの置換体を表わす。

R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} および R^{11} は互いに同じでも異なつていてもよく、 R^7 、 R^8 は互いに結合して、複素環を形成してもよい。

R^{12} は水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アラルキル基、アリール基またはこれらの置換体を表わす。また R^{12} は Ar と互いに結合して芳香族環基を形成してもよい。

Y は、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、無置換または置換基を有するイミノ基、無置換または置換基を有するメチレン基を表わす。

Z は、ベンゼン、ナフタレン環を形成するに必

要な原子群を表わす。

A_rは置換もしくは無置換の、芳香族炭素環基または置換もしくは無置換の芳香族複素環基を表わす。)

R¹、R²、R³、R⁵およびR⁶は、水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基またはこれらの置換体を表わす。

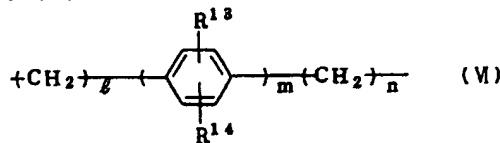
R¹、R²、R³、R⁵およびR⁶は、互いに同じでも異なつていてもよい。

R⁴は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基またはこれらの置換体を表わす。

iは1〜7の整数を表わす。

kは0または1を表わす。

Xは $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ | \quad | \\ -\text{CH}-\text{CH}- \end{array}$ または下記一般式(V)で表わされる原子団である。



として無定形セレンとポリ-N-ビニルカルbazールの組合せが良く知られている。(1)と(2)を別々の物質で行なう方法は感光体に用いる材料の選択範囲を拡げ、それに伴い感光体の感度、受容電位等の電子写真特性が向上し、また感光体塗膜作製上好都合な物質を広い範囲から選び得るという長所を有している。

このような感光体に要求される基本的な特性としては、(1)暗所で適当な電位に帯電できること、(2)暗所において電荷の逸散が少ないこと、(3)光照射によつて速やかに電荷を逸散せしめうることなどがあげられる。従来用いられている前記無機物質は、多くの長所を持つてゐると同時にさまざまな欠点を有していることは事実である。例えば、現在広く用いられているセレンは前記(1)〜(3)の条件は十分に満足するが、製造する条件がむずかしく、製造コストが高くなり、可撓性がなく、ベルト状に加工することがむずかしく、熱や機械的の衝撃に鋭敏なため取扱いに注意を要するなどの欠点もある。硫化カドミウムや酸化亜鉛は、結合剤

(但し、R¹³、R¹⁴は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基またはこれらの置換体を表わし、R¹³、R¹⁴は互いに結合して、縮合多環芳香族環を形成してもよい。

l、nは0または1〜6の整数、mは0または1〜3の整数を表わす。)

3 発明の詳細な説明

「産業上の利用分野」

本発明は電子写真感光体に関し、さらに詳しくは新規な電荷輸送性物質を含む層を有する電子写真感光体及び新規な光導電性物質を含む層を有する、電子写真感光体に関する。

「従来の技術」

電子写真感光体の光導電過程は

- (1) 露光により電荷を発生する過程
- (2) 電荷を輸送する過程

から成る。

(1)と(2)を同一物質で行う例としてセレン感光板が挙げられる。一方(1)と(2)を別々の物質で行う例

としての樹脂に分散させて感光体として用いられているが、平滑性、硬度、引張り強度、耐摩擦性などの機械的な欠点があるためにそのままでは反復して使用することができない。

近年、これら無機物質の欠点を排除するためにいろいろの有機物質を用いた電子写真用感光体が提案され、実用に供されているものもある。例えば、ポリ-N-ビニルカルbazールと2,4,7-トリニトロフルオレン-9-オンとからなる感光体(米国特許3,484,237)、ポリ-N-ビニルカルbazールをピリリウム塩系色素で増感したもの(特公昭48-25658号公報)、染料と樹脂とからなる共晶錯体を主成分とする感光体(特開昭47-10785号公報)などである。

また、さらに光により電荷を発生する物質(電荷発生物質と呼ぶ)と、この発生した電荷を輸送することのできる物質(電荷輸送物質と呼ぶ)とを組合せた高感度の電子写真感光体が提案されている。例えば米国特許第3,791,826号明

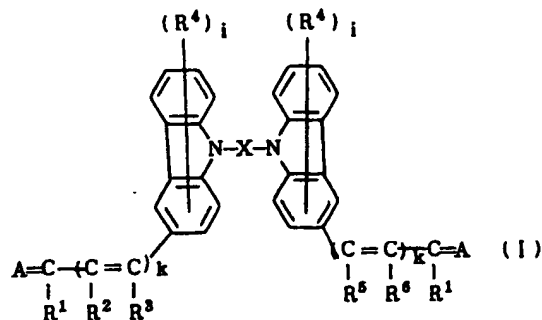
細書には電荷発生層上に電荷輸送層を設けた感光体が、米国特許第3,573,906号明細書中には逆に電荷輸送層上に電荷発生層を設けた感光体が、さらにまた米国特許第3,764,315号明細書には電荷発生物質を電荷輸送物質中に分散せしめた感光層を持つ感光体がそれぞれ記載されている。そしてこのようなタイプの感光体においては、多くの有用な電荷発生物質が現在まで提案されているが、真に有用な電荷輸送物質についてはあまり提案されていないというのが現状である。優れた電荷輸送物質とは、電荷発生物質から電荷を発生させるような波長の光を電荷発生物質にまで充分透過させること、帯電せしめたとき、十分に電位を保持しうること、さらに電荷発生物質により発生された電荷を速やかに輸送する能力を有するものである。

本発明者らは、鋭意研究を行なつた結果、後記する一般式(Ⅰ)で表わされるビスヒドラゾン化合物およびビススチルベン化合物が、電子写真感光体の電荷輸送物質として有効に働くことを見出

本発明のさらに他の目的は皮膜強度が大で均一性にすぐれ、かつ疲労劣化が少ない安定した電荷輸送層を提供することである。

「問題点を解決するための手段」

本発明は、下記一般式(Ⅰ)で表わされるビスヒドラゾン化合物またはビススチルベン化合物のうち少なくとも一種を含有する感光層を有することを特徴とする電子写真感光体に関するものである。



式中、Aは、下記一般式(Ⅱ)～(Ⅴ)で表わされる原子団である。

して本発明に到達した。

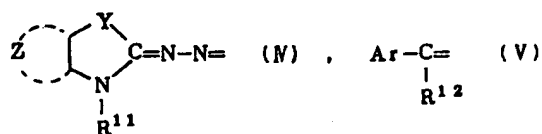
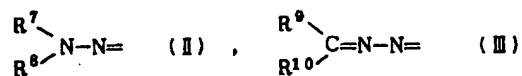
「発明が解決しようとする問題点」

本発明の目的は電荷を発生する波長の光に対して透過性のよい電荷輸送物質を含む電子写真感光層を有する電子写真感光体を提供することである。

本発明の他の目的は高感度で残留電位が少ない電子写真感光層を有する電子写真感光体を提供することである。

本発明のさらに他の目的はコロナ帯電により発生したオゾンによる酸化や光、熱に対して安定で、電位の暗減衰が少なく、繰返し使用による残留電位の増大や変動が少なく、また感度の変動が少ない安定した電子写真感光層を有する電子写真感光体を提供することである。

本発明のさらに他の目的は毒性をもたないかまたは毒性が少ない原料化合物を用いて合成することができ、かつ毒性をもたないかまたは毒性が少ない電荷輸送物質を含む電子写真感光層を有する取扱いおよび廃棄処分が安全な電子写真感光体を提供することである。



(但し、一般式(Ⅲ)～(Ⅴ)において、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰およびR¹¹は、アルキル基、アラルキル基、アリール基または、これらの置換体を表わす。

R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰およびR¹¹は互いに同じでも異なつていてもよく、R⁷、R⁸は互いに結合して、複素環を形成してもよい。

R¹²は水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アラルキル基、アリール基またはこれらの置換体を表わす。またR¹²はArと互いに結合して芳香族環基を形成してもよい。

Yは、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、無置換または置換基を有するイミノ基、無置換または

置換基を有するメチレン基を表わす。

Zは、ベンゼン、ナフタレン環を形成するに必要な原子群を表わす。Zは置換基を有していてもよい。

A_rは置換もしくは無置換の、芳香族炭素環基または置換もしくは無置換の芳香族複素環基を表わす。)

R¹、R²、R³、R⁵およびR⁶は水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基またはこれらの置換体を表わす。

R¹、R²、R³、R⁵およびR⁶は互いに同じでも異なつていてもよい。

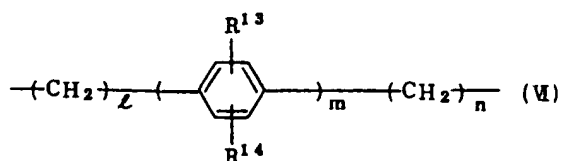
R⁴は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基またはこれらの置換体を表わす。

iは1〜7の整数を表わす。

kは0または1を表わす。

Xは $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{---CH---CH---} \end{array}$ または下記一般式(V)で表わされる原子団である。

ーブチル基がある。置換基を有するアルキル基である場合、置換基の具体例として、ハロゲン原子として塩素、臭素、弗素、アルコキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、アリールオキシ基としてフェノキシ基、o-トリルオキシ基、m-トリルオキシ基、p-トリルオキシ基、ノナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、ジアルキルアミノ基としてジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、N-メチル-N-エチルアミノ基、N-エチル-N-プロピルアミノ基、N-メチル-N-プロピルアミノ基、ジアリールアミノ基としてジフェニルアミノ基、アルキルチオ基として、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、N含有ヘテロシクリル基としてピペリジノ基、ノ-ピペラジニル基、モルホリノ基、ノ-ピロリジニル基がある。これらの置換基のいずれかが前述のアルキル基の任意の炭素原子に少なくとも1個結合したアルキル基が置換基を有するアルキル基の例である。



(但し、R¹³、R¹⁴は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基またはこれらの置換体を表わし、R¹³、R¹⁴は互いに結合して、縮合多環芳香族環を形成してもよい。

l、nは0または1〜6の整数、mは0または1〜3の整数を表わす。)

更に本発明の化合物について詳細に説明する。

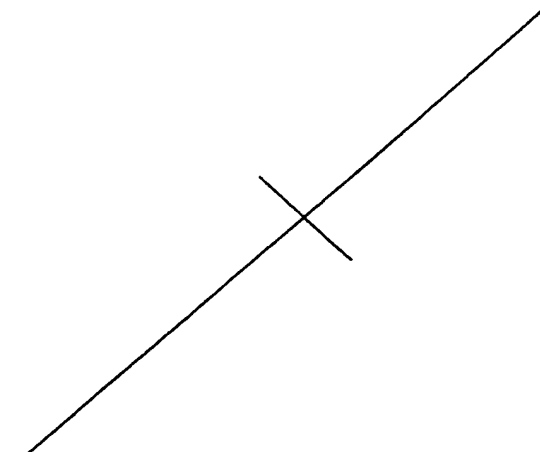
R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰およびR¹¹が炭素原子数1ないし2の直鎖状または分岐状の無置換アルキル基である場合、その具体例にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基、ドデシル基、イソプロピル基、イソブチル基、イソペンチル基、4-メチルペンチル基、sec-ブチル基、tert-

R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰およびR¹¹が炭素原子数2ないし20の直鎖状または分岐状の無置換アラルキル基である場合、その具体例にはベンジル基、フェネチル基、ノナフチルメチル基、2-ナフチルメチル基、ノ-アントリルメチル基、ベンズヒドリル基がある。置換基を有するアラルキル基である場合、置換基の具体例として前述の置換基を有するアルキル基の置換基と同じ基があり、これらの置換基のいずれかが前述のアラルキル基の任意の炭素原子に少なくとも1個結合したアラルキル基が置換基を有するアラルキル基の例である。

R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰およびR¹¹が単環式または環数2ないし4の縮合多環式芳香族炭化水素の水素原子を1個除いた1価基の無置換アリール基である場合、その具体例にはフェニル基、ノナフチル基、2-ナフチル基、アントリル基、ピレニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基がある。置換基を有するアリール基である場合、置換基の具体例として前述の置換基を有するアルキル

基の置換基と同じ基とその他にアルキル基として、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、イソプロピル基、イソブチル基、イソペンチル基があり、これらの置換基のいずれかが前述のアリール基の炭素原子に少なくとも1個結合したアリール基が置換基を有するアリール基の例である。

R^7 と R^8 で複素環を形成する時の複素環の具体例としては、カルバゾール環である。



る。

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^{13}$ および R^{14} が無置換または置換基を有するアルキル基、無置換または置換基を有するアラルキル基、無置換または置換基を有するアリール基の具体例は前記の R^7 の場合と同じである。

R^4, R^{13} , および R^{14} がハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基の場合、具体例としては、ハロゲン原子として塩素、臭素、弗素、アルコキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、アリールオキシ基としてフェノキシ基、*o*-トリルオキシ基、*m*-トリルオキシ基、*p*-トリルオキシ基、*1*-ナフチルオキシ基、*2*-ナフチルオキシ基をあげることができる。

R^4 の数は、1~7の整数であり、互いに同じでも異なつていてもよい。

Xの具体例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ラウリレン基、*p*-キシリレン基、*2*、

R^{12} が無置換または置換基を有するアルキル基、無置換または置換基を有するアラルキル基、無置換または置換基を有するアリール基の具体例は前記の R^7 の場合と同じである。

R^{12} がハロゲン原子の場合、具体例としては塩素原子、臭素原子、弗素原子をあげることができる。

また R^{12} がArと互いに結合して芳香族環基を形成する場合、具体例として9-フルオレニリデン基をあげることができる。

Arが無置換の芳香族炭素環基の場合、具体例としてはフェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピレニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基等をあげることができる。Arが無置換の芳香族複素環基の場合、具体例としてビリジル基、チエニル基、カルバゾリル基等をあげることができる。

Arが置換基を有する、芳香族炭素環基または芳香族複素環基の場合、置換基の具体例としては、前述の R^7 が置換基を有するアリール基である場合の置換基の具体例と同じ基をあげることができ

5-ジクロロ、*p*-キシリレン基、*2*、*3*、*5*、*6*-テトラメチル、*p*-キシリレン基、*1*、*4*-ジメチレンナフタレン基がある。

Zが置換基を有する場合、その置換基の具体例としては、前述の R^7 が置換基を有するアリール基である場合の置換基と同じ基をあげることができる。

R^7, R^8 のうちで好ましい基は、一方がフェニル基で、他方がメチル基、エチル基、ベンジル基、フェニル基、またはナフチル基である。

R^9, R^{10} のうちで好ましい基は、フェニル基、ジメチルアミノフェニル基、ジエチルアミノフェニル基である。

R^{11} としては、メチル基、エチル基、ベンジル基が好ましい。

R^{12} としては、水素原子が好ましい。

Yとしては、硫黄原子が好ましい。

Zとしては、ベンゼン環を形成するに必要な原子群が好ましい。

Arとしては、置換されたフェニル基が好まし

く、置換基としては、炭素数 ~ 4 のアルキル基、炭素数 ~ 4 のアルコキシ基が好ましい。

R^1 の好ましい例としては、水素原子、メチル基、エチル基、フェニル基、ベンジル基、 p -(ジメチルアミノ)フェニル基、 p -(ジエチルアミノ)フェニル基があり、特に R^1 としては水素原子が好ましい。

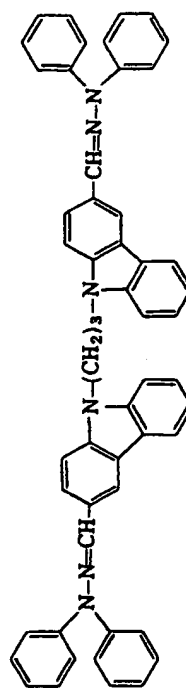
R^2 , R^3 , R^5 , R^6 としては水素原子が好ましい。

R^4 の好ましい例としては水素原子、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、弗素原子、塩素原子、臭素原子がある。

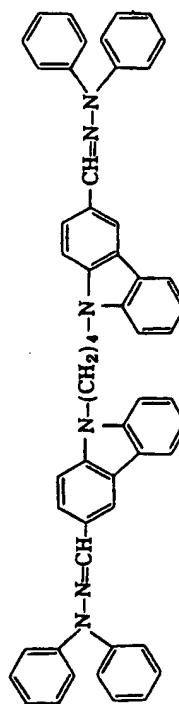
X の好ましい例としてはエチレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、 p -キシリレン基である。

一般式(1)で表わされるビスヒドラゾン化合物、およびビススチルベン化合物の具体例を以下に示す。

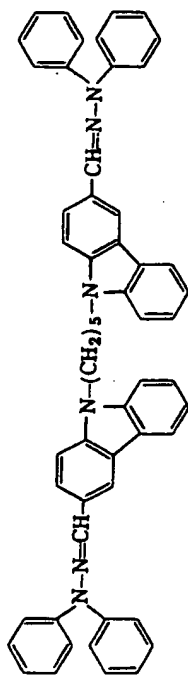
(1)



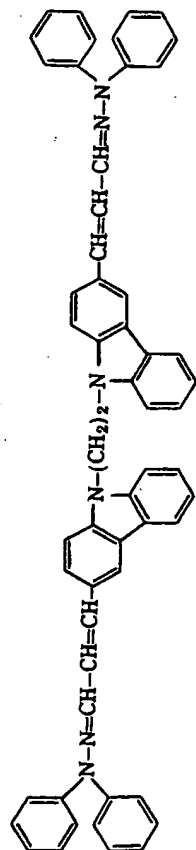
(2)



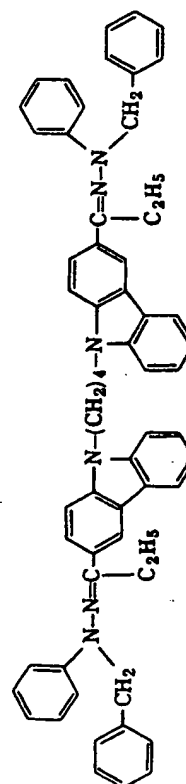
(3)



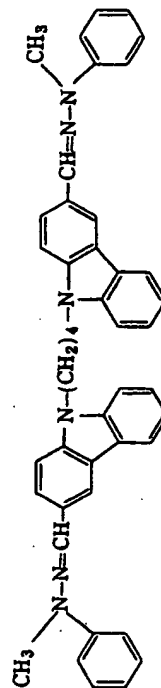
(4)



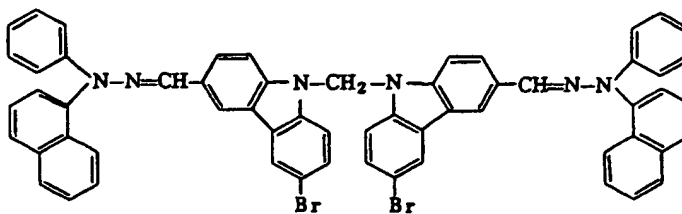
(5)



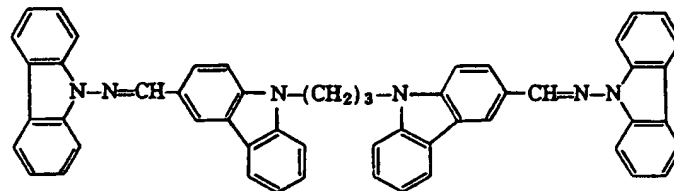
(6)



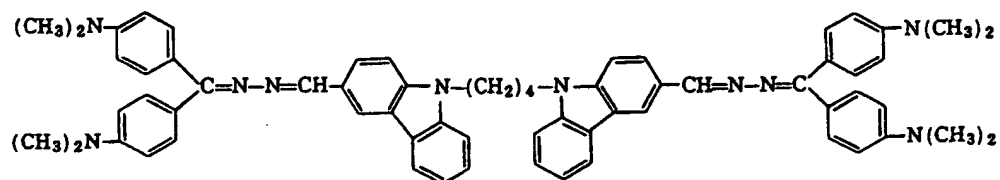
(7)



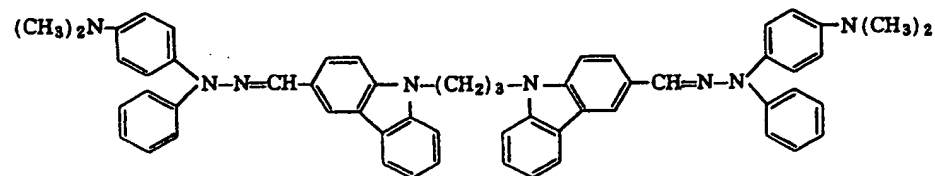
(8)



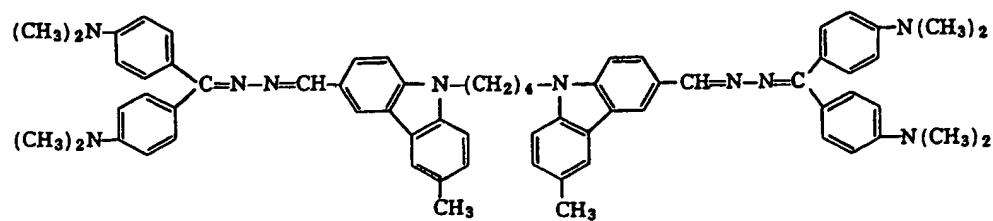
(9)



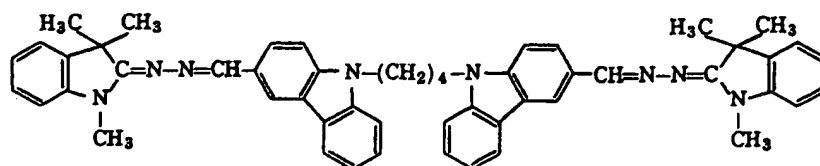
(10)



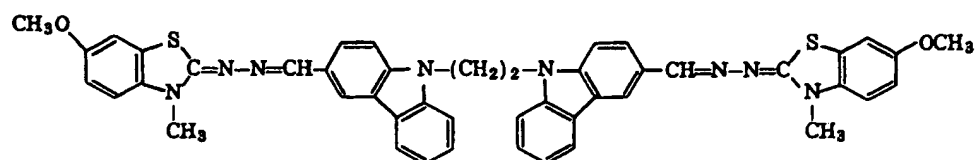
(11)



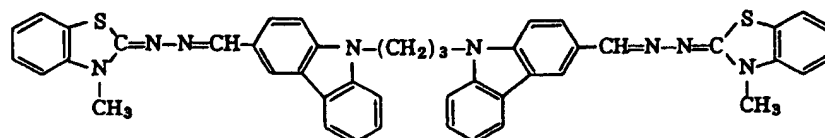
(12)



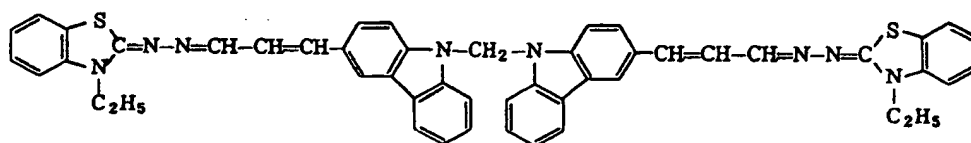
(13)



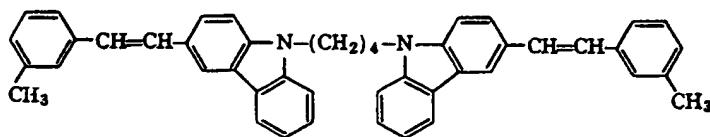
(14)



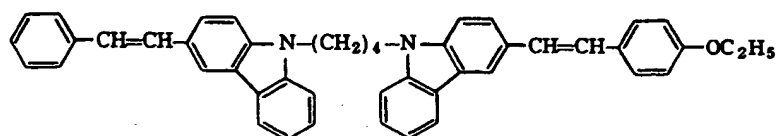
(15)



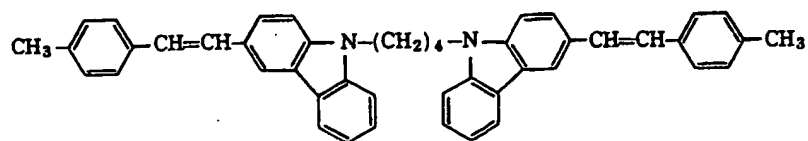
(16)



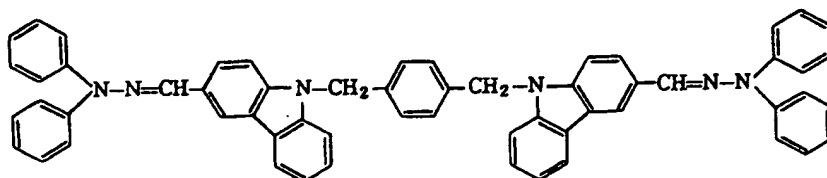
(17)



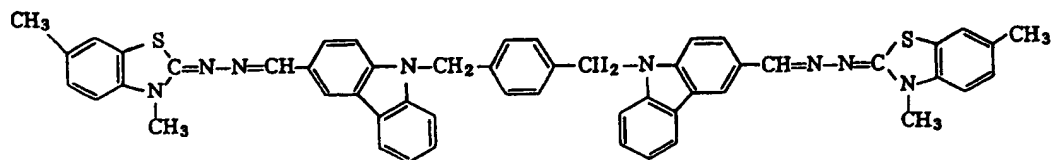
(18)



(19)

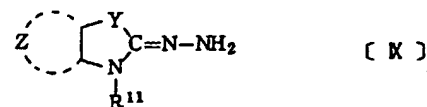


(20)

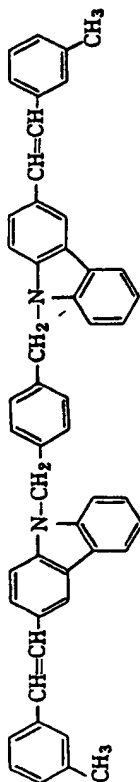


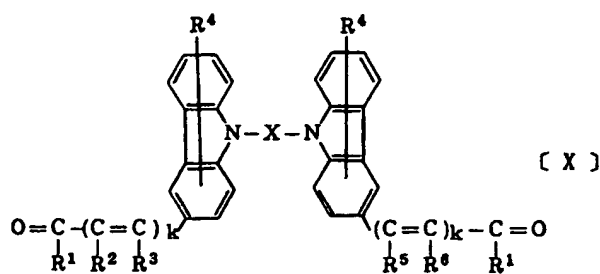
前記一般式〔I〕で表わされるビスヒドラゾン化合物は、一般式〔VI〕～〔X〕で表わされる。

ヒドラジン又はその銨酸塩と、一般式〔X〕で表わされるビスカルボニル化合物とを必要に応じて縮合剤として少量の酸（氷酢酸または無機酸）を添加し、常法により溶媒中で反応させることにより得る事ができる。溶媒としては、メタノール、エタノール等のアルコール類、テトラヒドロフラン、酢酸などを単独もしくは混合して用いる事ができる。



(21)





(式中、 $R^1 \sim R^{11}$ 、 X 、 Y 、 Z 、 k は、前述の一般式〔I〕の $R^1 \sim R^{11}$ 、 X 、 Y 、 Z 、 k と同じ意味を表わす。)

また、一般式〔I〕で表わされるビスチルベン化合物は、一般式〔M〕で表わされる化合物と、前述の一般式〔X〕で表わされるビスカルボニル化合物とを、DMF等の有機溶媒中で適当な塩基（例えば、水酸化ナトリウム、ナトリウムメトキシド、カリウムターブトキド等）の存在下、反応させることにより容易に得ることができる。



(式中、 Ar は前述の一般式〔I〕の Ar と同

じものを設けたものである。

第3図の感光体は導電性支持体1の上に電荷発生物質3を主体とする電荷発生層2と、ビスヒドラゾン化合物またはビスチルベン化合物を含む電荷輸送層4からなる感光層23を設けたものである。

第4図の感光体は導電性支持体1の上にビスヒドラゾン化合物またはビスチルベン化合物を含む電荷輸送層4と、さらにその上に電荷発生物質3を主体とする電荷発生層2からなる感光層24を設けたものである。

第3図、第4図の感光体において、電荷発生物質3とビスヒドラゾン化合物またはビスチルベン化合物を含む電荷発生層2の場合には、電荷輸送層4は、本発明のビスヒドラゾン化合物またはビスチルベン化合物以外の電荷輸送物質を含有してもよい。

第1図の感光体において、ビスヒドラゾン化合物またはビスチルベン化合物は光導電性物質として作用し、光減衰に必要な電荷担体の生成およ

び意味を表わし、 Q は $-P^{\oplus}-(\text{C}_6\text{H}_4)_3A^{\ominus}$ （ただし A^{\ominus} はハロゲンイオンを示す。）で表わされるトリフェニルホスホニウム基又は $-PO(OR')_2$ （ただし R' は低級アルキル基を示す。）で表わされるジアルキル亜磷酸基である。）

一般式〔X〕で表わされる化合物は、US3, 844, 713に開示されている方法に従って合成することができる。

本発明の感光体は以上のようなビスヒドラゾン化合物またはビスチルベン化合物を含有するものであるが、これらの化合物の応用の仕方によつて、第1図～第4図に示したようにして用いることができる。

第1図の感光体は導電性支持体1の上にビスヒドラゾン化合物またはビスチルベン化合物、増感染料および結合剤（樹脂）よりなる感光層21を設けたものである。第2図の感光体は導電性支持体1の上に電荷発生物質3を、ビスヒドラゾン化合物またはビスチルベン化合物と結合剤からなる電荷輸送媒体4の中に分散せしめた感光層2

を設けたものである。第3図の感光体は導電性支持体1の上に電荷発生物質3を主体とする電荷発生層2と、ビスヒドラゾン化合物またはビスチルベン化合物を含む電荷輸送層4からなる感光層23を設けたものである。第4図の感光体は導電性支持体1の上に電荷発生物質3を主体とする電荷発生層2と、さらにその上に電荷輸送層4を含む感光層24を設けたものである。

第2図の感光体の場合には、ビスヒドラゾン化合物またはビスチルベン化合物が、結合剤（または結合剤と可塑剤）とともに電荷輸送媒体を形成し、一方無機または有機の顔料のような電荷発生物質が、電荷を発生する。この場合、電荷輸送媒体は主として電荷発生物質が発生する電荷を受け入れ、これを輸送する能力を持っている。ここで電荷発生物質と電荷輸送化合物が、たがいに、主として可視領域において吸収波長領域が重ならないというのが基本的条件である。これは、電荷発生物質に電荷を効率よく発生するためには、電荷発生物質表面まで、光を透過させる必要があるからである。本発明記載のビスチルベン化合物

は可視領域にほとんど吸収がなく、一般に可視領域の光線を吸収し、電荷を発生する電荷発生物質と組合わせた場合、特に有効に電荷輸送物質として働くのがその特長である。

第3図の感光体では電荷輸送層 κ を透過した光が、電荷発生層 λ に到達し、その領域で電荷の発生が起こり、一方、電荷輸送層は電荷の注入を受け、その移動を行うもので、光減衰に必要な電荷の発生は、電荷発生物質で行なわれ、また電荷の輸送は、電荷輸送媒体（主として本発明のビスヒドラゾン化合物またはビススチルベン化合物が働く）で行なわれるという機構は第2図に示した感光体の場合と同様である。ここでも、ビスヒドラゾン化合物またはビススチルベン化合物は電荷輸送物質として働く。

第4図の感光体では光により電荷発生層 λ において、電荷発生が起り、一方、電荷輸送層 κ は電荷の注入を受けその輸送を行うものである。光減衰に必要な電荷発生、電荷輸送の機構は第2図、第3図に示した感光体の場合と同様である。ここ

第4図の感光体はビスヒドラゾン化合物またはビススチルベン化合物および結合剤を含む溶液を通常的手段で導電性の支持体上に塗布、乾燥した後、第3図の感光体と同様な手段で電荷発生層を設けることにより得られる。

感光層の厚さは第1図および第2図のものでは $1\sim50\mu\text{m}$ 、好ましくは $5\sim20\mu\text{m}$ である。また第3図、第4図のものでは、電荷発生層の厚さは、 $5\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $2\mu\text{m}$ 以下であり、電荷輸送層の厚さは $3\sim50\mu\text{m}$ 、好ましくは $5\sim20\mu\text{m}$ である。また第1図の感光体において、感光層中のビスヒドラゾン化合物またはビススチルベン化合物の割合は、感光層に対して $10\sim70$ 重量％、好ましくは $30\sim50$ 重量％である。また、可視領域に感光性を与えるために用いられる増感染料は、感光層に対して $0.1\sim5$ 重量％、好ましくは $0.5\sim3$ 重量％である。第2図の感光体において、感光層中のビスヒドラゾン化合物またはビススチルベン化合物の割合は $10\sim95$ 重量％、好ましくは $30\sim90$ 重量％であり、ま

でもビスヒドラゾン化合物またはビススチルベン化合物は電荷輸送物質として働く。

第1図の感光体を作製するには、結合剤を溶かした溶液にビスヒドラゾン化合物、ビススチルベン化合物を溶解し、さらに必要に応じて、増感染料を加えた溶を、導電性支持体上に塗布、乾燥する。第2図の感光体を作成するにはビスヒドラゾン化合物、ビススチルベン化合物と結合剤を溶解した溶液に電荷発生物質の微粒子を分散せしめ、これを導電性支持体上に塗布、乾燥する。また第3図の感光体は、導電性支持体上に、電荷発生物質を真空蒸着するか、あるいは、電荷発生物質の微粒子を、必要に応じて結合剤を溶解した適当な溶媒中に分散して得た分散液を塗布、乾燥し、さらに必要があれば、例えばペフ研磨などの方法によつて表面仕上げをするか、膜厚を調整した後、その上にビスヒドラゾン化合物またはビススチルベン化合物および結合剤を含む溶液を塗布、乾燥して得られる。塗布は通常的手段、例えばドクターブレード、ワイヤーバーなどを用いて行う。

た電荷発生物質の割合は 50 重量％以下、好ましくは 20 重量％以下である。第3図、第4図の感光体における電荷輸送中のビスヒドラゾン化合物またはビススチルベン化合物の割合は、第2図の感光層の場合と同様に $10\sim95$ 重量％、好ましくは $30\sim90$ 重量％である。また電荷発生層中の電荷発生物質はビスヒドラゾン化合物またはビススチルベン化合物を同時に添加しない場合は $10\sim90$ 重量％、好ましくは $20\sim70$ 重量％の割合で、ビスヒドラゾン化合物またはビススチルベン化合物を同時に添加する場合は、電荷発生剤を $0.01\sim90$ 重量％、好ましくは $0.05\sim70$ 重量％とビスヒドラゾン化合物またはビススチルベン化合物を $0.01\sim70$ 重量％、好ましくは $0.05\sim50$ 重量％の割合で用いる。なお、第1～4図のいずれの感光体の作製においても、結合剤とともに可塑剤を用いることができる。

本発明の感光体において、導電性支持体としては、アルミニウムなどの金属板または金属箔、アルミニウムなどの金属を蒸着したプラスチックフ

イルム、あるいは、導電処理を施した紙などが用いられる。結合剤としては、ポリアミド、ポリウレタン、ポリエステル、エポキシ樹脂、ポリケトン、ポリカルボネートなどの縮合樹脂や、ポリビニルケトン、ポリスチレン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリアクリルアミドのようなビニル重合体などが用いられるが、絶縁性でかつ接着性のある樹脂はすべて使用できる。

可塑剤としてはハロゲン化パラフィン、ポリ塩化ビフェニル、ジメチルナフタリン、ジブチルフタレートなどが用いられる。

第1図の感光体に用いられる増感染料としては、ブリリアントグリーン、ビクトリアブルーB、メチルバイオレット、クリスタルバイオレット、アシッドバイオレットBのようなトリアルルメタン染料、ローダミンB、ローダミンG、ローダミンGエキストラ、エオシンS、エリトロシン、ローズベンガル、フルオレセインのようなキサントゲン染料、メチレンブルーのようなチアジン染料、C. I. Basic. Violet7 (C. I. 48020)

昭59-42352号に記載されているようなスチルスチルベン骨格を有するアゾ顔料、特開昭58-12354号又は特開昭58-217556号に記載されている様なナフタレン骨格を有するアゾ顔料、特開昭58-217556号に記載されている様なトリスアゾ顔料、特開昭59-223433号に記載されている様な、チオフエン骨格を有するアゾ顔料等である。

- (5) ペリレン酸無水物およびペリレン酸イミドなどのペリレン系顔料
- (6) インジゴイド染料
- (7) キナクリドン顔料
- (8) アントラキノン類、ピレンキノン類、アントロン類およびフラバントロン類などの多環キノン類
- (9) ビスベンズイミダゾール顔料
- (10) シアニン色素
- (11) スクエアリツクメチン染料
- (12) インダンスロン系顔料

のようなアストラゾン染料、シアニンのようなシアニン染料、2,6-ジフェニル-4-(N,N-ジメチルアミノ)フェニル)チアピリリウムペルクロレート、ベンゾピリリウム塩(特開昭48-25658号記載)などのピリリウム染料などが挙げられる。

第2図、第3図および第4図に示した感光体に用いられる電荷発生物質は、例えば次のものがある。

- (1) セレンおよびセレン合金
- (2) CdS, CdSe, CdSSe, ZnO および ZnS などの無機光導電体
- (3) 金属フタロシアニンおよび無金属フタロシアニンなどのフタロシアニン顔料
- (4) アゾ顔料

例えば、特開昭53-95033号に記載されているようなカルバゾール骨格を有するアゾ顔料、特開昭53-132547号に記載されているようなトリフェニルアミン骨格を有するアゾ顔料、特開昭53-133445号又は特開

- (5) キサントゲン染料
- (6) 例えばポリ-N-ビニルカルバゾールなどの電子供与性物質と例えばトリニトロフルオレンなどの電子受容性物質から成る電荷移動錯体
- (7) ピリリウム塩染料とポリカーボネート樹脂から形成される共晶錯体および
- (8) アモルファスシリコン等である。

電荷発生物質としては、アゾ顔料を使用することが特に好ましい。

以上のようにして得られる感光体には、導電性支持体と感光層の間に、必要に応じて接着層またはバリア層を設けることができる。これらの層に用いられる材料としては、前記結合剤に用いられる高分子重合体のほか、ゼラチン、カゼイン、ポリビニルアルコール、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、特開昭59-84247号に記載の塩化ビニリデン系ポリマーラテックス、特開昭59-114544号に記載のステレン-ブタジエン系ポリマーラテックスなどであり、これらの層の厚さは、1μm以下が好ましい。

以上本発明の電子写真用感光体について詳細に説明したが、本発明の電子写真感光体は一般に感度が高く耐久性が優れているというような特徴を有している。

本発明の電子写真感光体は電子写真複写機カレラー、ブラウン管を光源とするプリンターの感光体などの分野に広く応用することができる。

本発明の感光体の他の用途としては、特公昭37-17162号、特開昭55-19063号、特開昭55-161250号、特開昭57-147656号公報に開示されているように、前述の電荷発生物質とともに本発明のビスチルベン化合物またはビスチルベン化合物をフェノール樹脂などのアルカリ可溶性樹脂液中に分散し、アルミニウムなどの導電性支持体上に塗布、乾燥後、画像露光、トナー現像、アルカリ水溶液によるエッチングにより、高解像力、高耐久性、高感度の印刷版が得られる他、プリント回路を作成することもできる。

次に、この二量体型ホルミルカルバゾール(i) 2.2gと塩酸1,1-ジフェニルヒドラジン2.2g、酢酸ナトリウム1.0gを、50mlのDMF溶媒中で90°C、3時間加熱撹拌した。

反応終了後、2lの水の中にあげ、得られた沈殿物3.8gをアセトンに溶解し、MeOH中に再沈殿し、精製した。

この様にして得られた化合物具体例(i)の融点は150°Cであつた。

二量体型ホルミルカルバゾール(ii)もしくは(iii)をそれぞれ用いて、同様の操作により、化合物具体例(2)、もしくは(3)が、それぞれ得られた。その融点は、それぞれ225°C、もしくは150°Cであつた。

他の化合物は、同様の操作により容易に得る事ができる。

実施例1

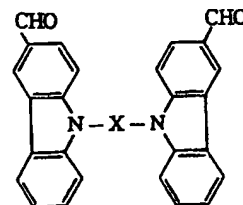
厚さ約300μmの砂目立てアルミニウム板上にセレンを厚さ0.4μmに真空蒸着して、電荷発生層を形成せしめた。この上に前述の一般式

「実施例」

次に本発明を実施例により具体的に説明するがこれにより本発明が実施例に限定されるものではない。なお実施例中「部」とあるのは「重量部」を示す。

合成例

US3,844,715に開示されている方法に従つて、下配の二量体型ホルミルカルバゾール(i)~(iii)を合成した。



化合物	X	m. p [°C]
(i)	(CH ₂) ₃	242
(ii)	(CH ₂) ₄	282
(iii)	(CH ₂) ₅	209

(i)の化合物の具体例(i)で表わされるビスヒドラゾン化合物10部と、ビスフェノールAのポリカーボネート(帝人製、ペンライトK-1300)10部をジクロロメタン130部に溶解した溶液を、ワイヤーラウンドロッドを用いて塗布した後、乾燥し厚さ約12μmの電荷輸送層を形成させた。この様にして2層からなる感光層を有する電子写真用感光体を得られた。

この感光体について、静電複写紙試験装置(川口電機製作所製、SP-428型)を用いて5KVのコロナ放電により、負に帯電させ、次いで2854°Kのタングステンランプによつてその表面が照度2.0ルクスになるようにして光を照射し、その表面電位が初期表面電位の半分に減衰するのに要する時間を求め、半波露光量(E₅₀: lux·sec)を得た。

その結果はE₅₀=8.4 lux·secであつた。

帯電V露光を3000回繰返した後のE₅₀は、8.9 lux·secであり感度の変動は極めて小さい。

実施例2~6

実施例1のビスヒドラゾン化合物(1)の代わりに、それぞれ前述の一般式(1)で表わされる化合物の具体例(2)、(3)、(11)、(14)、(17)で表わされるビスヒドラゾン化合物またはビスステルベン化合物を用いた他は実施例1と同様にして2層構成の感光体を作成し、実施例1と同様にして負帯電による半減露光量(E_{50})を測定し、第1表に示す値を得た。

第1表

実施例	用いた本発明の化合物	E_{50} [lux·sec]
2	(2)	7.6
3	(3)	8.5
4	(11)	8.8
5	(14)	9.4
6	(17)	8.3

実施例7

β 型銅フタロシアニン5部をジクロロメタン640部に添加し、超音波分散した後、この分散液

ルミニウムを有する。表面抵抗 $4 \times 10^2 \Omega$)上に塗布、乾燥して厚さ約0.5 μ mの電荷発生層を得た。

次に、前述の一般式(1)で表わされる化合物の具体例(2)で表わされるビスヒドラゾン化合物10部とビスフェノールAのポリカーボネート(パンライットK-1300)10部とをジクロロメタン120部に溶解した溶液をワイヤーラウンドロッドを用いて塗布、乾燥し厚さ約1.4 μ mの電荷輸送層を形成させた。

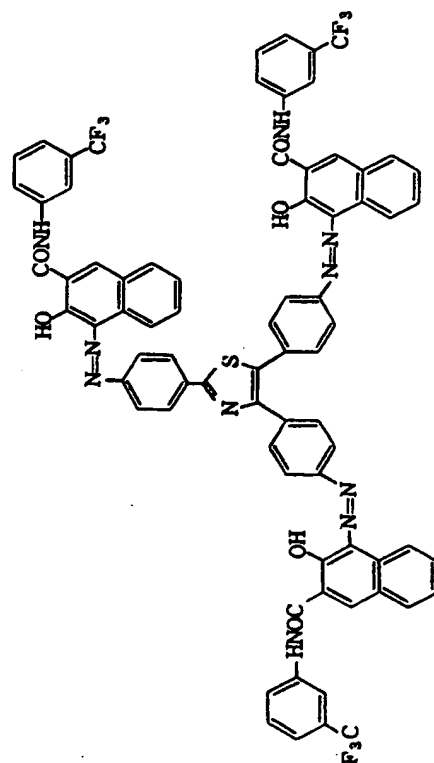
この様にして得られた2層からなる感光体について実施例1と同様にして、半減露光量(E_{50})を測定した所5.6 lux·secであつた。

にビスフェノールAのポリカーボネート(パンライットK-1300)40部と前述の一般式(1)で表わされる化合物の具体例(1)で表わされるビスヒドラゾン化合物40部とを添加し溶解せしめ塗布液を調製した。この塗布液をワイヤーラウンドロッドを用いて導電性透明支持体(100 μ mのポリエチレンテレフタレート支持体上に、酸化インジウムの蒸着膜を有する。表面抵抗 $10^3 \Omega$ 。)上に塗布、乾燥して厚さ約10 μ mの感光体を得た。

この感光体を+5KVのコロナ放電により、正に帯電した後、半減露光量(E_{50})を測定した所 $E_{50} = 8.5 \text{ lux·sec}$ であつた。

実施例8

下記構造式のトリスアゾ顔料2部とポリエステル樹脂(東洋紡績特製、バイロン200)4部とをテトラヒドロフラン部に添加し、ボールミルで、12時間分散した後、この分散液をワイヤーラウンドロッドを用いて導電性支持体(100 μ mのポリエチレンテレフタレート支持体上にア



(トリスアゾ顔料)

実施例 9 ~ 17

実施例 8 のビスヒドラゾン化合物(2)の代わりに、それぞれ前述の一般式(1)で表わされる化合物の具体例(4)、(7)、(9)、(10)、(12)、(14)、(15)、(16)、(17)で表わされる化合物を用いた他は実施例 8 と同様にして 2 層構成の感光体を作成した。実施例 1 と同様にして負帯電による半減露光量 (E_{50}) を測定し、第 2 表に示す値を得た。

第 2 表

実施例	用いた本発明の化合物	$E_{50}[\text{lux} \cdot \text{sec}]$
9	(4)	4.6
10	(7)	4.9
11	(9)	4.5
12	(10)	4.7
13	(12)	5.3
14	(14)	6.7
15	(15)	5.3
16	(16)	4.5
17	(17)	4.9

実施例 9

実施例 8 で用いたトリアゾ染料 5 部と前述の一般式(1)で表わされる化合物の具体例(2)で表わされるビスヒドラゾン化合物 40 部とベンジルメタアクリレートとメタアクリル酸のコポリマー ([η] 30 °C メチルエチルケトン = 0.12、メタアクリル酸含量 32.9%) 100 部、とをジクロロメタン 660 部に添加し、超音波分散させた。この分散液を砂目立てした厚さ 0.25 mm のアルミニウム板上に塗布、乾燥し乾燥膜厚 6 mm の電子写真感光層を有する電子写真感光性印刷版材料を調製した。

この試料を暗所でコロナ放電 (+6 KV) することにより、感光層の表面電位を +600 V に帯電させた後、色温度 2854 °K のタングステン光を試料面に照度 2.0 ルツクスで露光した所、半減露光量 (E_{50}) は 11.0 lux·sec であった。

つぎに、この試料を暗所で表面電位を約 +400 V に帯電させた後、ポジ画像の透過原稿と密着

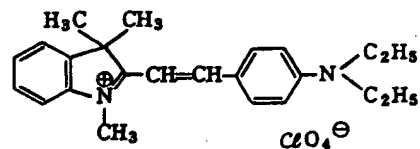
実施例 18

前述の一般式(1)で表わされる化合物の具体例(2)のビスヒドラゾン化合物 8 部、ビスフェノール A のポリカーボネート (パンライト K-1300) 10 部と、下記構造式のアストラゾン色素 0.12 部とをジクロロメタン 110 部に添加し溶解せしめ塗布液を調製した。

この塗布液をワイヤーラウンドロッドを用いて導電性透明支持体 (100 μm のポリエチレンテレフタレート支持体上に、酸化インジウムの蒸着膜を有する。表面抵抗 10³ Ω 。) 上に塗布、乾燥して厚さ約 10 μm の感光体を得た。

この感光体を +5 KV のコロナ放電により、正に帯電した後、半減露光量 (E_{50}) を測定した所、 $E_{50} = 20.2 \text{ lux} \cdot \text{sec}$ であった。

(アストラゾン色素)



させて画像露光した。これを Isoper H (エッソスタンダード社製、石油系溶剤) 10 中に微粒子状に分散されたポリメチルメタアクリレート (トナー) 5 g 及び大豆油レシチン 0.01 g を添加することによつて作製したトナーを含む液体現像液中に浸漬し、鮮明なポジのトナー画像を得ることができた。

更に 100 °C で 30 秒間加熱してトナー画像を定着した。この印刷版材料をメタ珪酸ナトリウム水和物 70 g をグリセリン 40 ml、エチレングリコール 550 ml、およびエタノール 150 ml に溶解した液に約 1 分間浸漬し、水流で軽くブラッシングしながら洗うことにより、トナーの付着していない部分の電子写真感光層を除去し、刷版を得た。

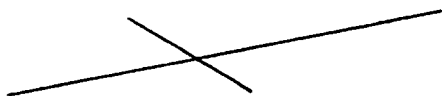
また液体現像液の代わりに、得られた静電潜像を、ゼロックス 3500 用トナー (富士ゼロックス製) を用いて磁気ブラシ現像した後 50 °C で 30 秒間加熱、定着した。次にアルカリ溶液でトナーが付着していない部分の感光層を除去すると

とによつても、刷版が得られた。

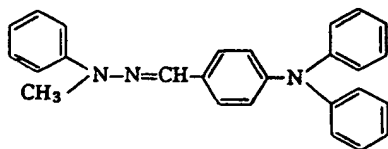
このようにして作製した刷版をハマダスター 600CD オフセット印刷機を用いて印刷した所、地汚れない非常に鮮明な印刷物を 5 万枚印刷することができた。

实施例 20

具体例(2)で表わされるビスヒドラゾン化合物 3 部とポリエステル樹脂（商品名バイロン 200、東洋紡績製）5 部をテトラヒドロフラン 44 部に溶かした液と共に、下記構造のジスズ顔料 5 g を添加しボールミルで、20 時間分散した後、ワイヤーラウンドロッドを用いて、導電性支持体（75 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム）の表面にアルミニウムの蒸着膜を設けたもの。表面電気抵抗 $10^3 \Omega$ 上に塗布、乾燥して、厚さ 0.6 μm の電荷発生層を作製した。



次に電荷発生層の上に下記構造の電荷輸送物質であるヒドラゾン化合物**2**、**α**部と（ヒドラゾン化合物）

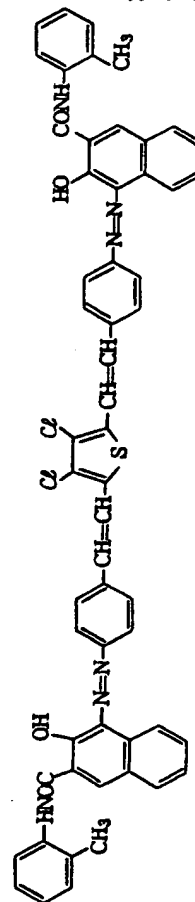


ビスフェノール A のポリカーボネート 4 部とをジクロロメタン / 3 . 3 部 / , 2-ジクロロエタン 26 . 6 部に溶解した溶液をワイヤーラウンドロッドを用いて塗布乾燥し、厚さ $10 \mu\text{m}$ の電荷輸送層を形成させて 2 層からなる電子写真感光層を有する電子写真感光体を作成した。(試料 A とする)

一方比較のために、試料Aに対応して電荷発生層にビスヒドラゾン化合物(2)を添加しない比較試料Bを作成した。

この電子写真感光体について、静電複写紙試験装置（川口電機株式会社 SP-428 型）を用いて +5KV のコロナ放電により -800V に帯電さ

(ジアゾ顔料)



せ、ついで色温度 2854°K のタングステンランプによつてその表面がマルチクスになる様にして光を照射し、その表面電位が初期表面電位の半分に減衰するのに要する時間を求め E_{50} を測定した。

結果は次のとおりであつた。

試料 A $E_{50} = 2.0 \text{ lux} \cdot \text{sec}$

比較試料 B $E_{50} = 3.4 \text{ lux} \cdot \text{sec}$

さらに、この帯電と露光の工程を200回繰り返して最初の初期電位(V)と200回繰り返した後の帯電(V)を測定した。

	初期電位 〔V〕	200回繰り返し 後の電位 〔V〕
試料 A	540	531
比較試料 B	511	150

上記の結果から電荷発生層にビスチルベン化合物を添加した試料Aは、比較試料Bに比して感度的に優れ、また繰り返し後の帯電電位の低下が比較試料Bに比して著しく改善されている事がわ

かつた。

実施例 21～26

実施例 23 の電荷発生層に添加したビスヒドロン化合物(2)のかわりに、それぞれ化合物(1)、(3)、(8)、(13)、(19)、(21)を用いた他は、実施例 20 と同様にして、電子写真感光体を作成した。

−6KV のコロナ放電により帯電させ、 E_{50} を測定した。

さらにこの帯電と露光の工程を 200 回くり返した時の帯電電位の変動を測定した。

結果を以下に示す。

実施例	E_{50} (lux·sec)	帯電電位	
		初期電位 (V)	200 回後の電位 (V)
21	2.4	609	603
22	2.0	708	689
23	2.6	592	581
24	1.9	720	695
25	2.5	648	622
26	2.2	614	596

実施例 20～26 の結果から電荷発生層にビスヒドロン化合物またはビススチルベン化合物を添加した試料は、比較試料 B に比して感度的に優れ、また繰り返し後の帯電電位の低下が比較試料 B に比して著しく改善されている事がわかつた。

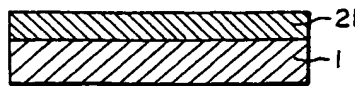
※ 図面の簡単な説明

第 1 図～第 4 図は本発明にかかわる電子写真用感光体の厚さ方向に拡大した断面図である。図中の数字は下記を示す。

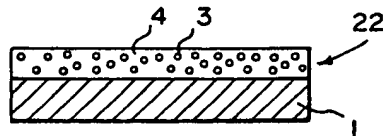
1…導電性支持体、21、22、23、24…感光層、3…電荷発生物質、4…電荷輸送層、5…電荷発生層

特許出願人 富士写真フイルム株式会社

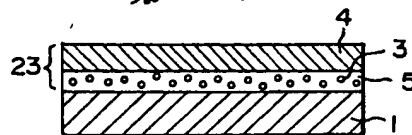
第 1 図



第 2 図



第 3 図



第 4 図

